



⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 100 36 011 A 1

⑯ Int. Cl.⁷:
A 23 F 3/36

A 23 F 3/38
A 23 F 5/20
A 23 F 5/22
B 01 J 20/26
B 01 J 20/34
C 07 D 473/12

⑯ Aktenzeichen: 100 36 011.4
⑯ Anmeldetag: 25. 7. 2000
⑯ Offenlegungstag: 22. 2. 2001

⑯ Innere Priorität:

199 37 610. 7 09. 08. 1999

⑯ Erfinder:

Brimmer, Joachim, 28832 Achim, DE; Sirtl, Wolfgang, 27793 Wildeshausen, DE

⑯ Anmelder:

Joachim Brimmer Ingenieurbüro Anlagenbau
GmbH, 28832 Achim, DE

⑯ Vertreter:

Eisenführ, Speiser & Partner, 28195 Bremen

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Verfahren zur Entkoffeinierung koffeinhaltiger Naturstoffe und Adsorber zur Durchführung des Verfahrens
⑯ Es wird ein Verfahren zur Entkoffeinierung von koffeinhaltigen Rohstoffen, beispielsweise Kaffee oder Tee, oder daraus hergestellten wässrigen Extraktionslösungen, mittels flüssigem oder überkritischem CO₂ angegeben. Das im flüssigen oder überkritischen CO₂ gelöste Koffein wird mittels Adsorption dem CO₂ entzogen.

Beschreibung

Für die Entkoffeinierung von Rohkaffee oder Tee sind eine Vielzahl von Verfahren bekannt. Neben der klassischen Entkoffeinierung von z. B. ganzen Kaffeebohnen mit organischen Lösungsmitteln wie Methylchlorid oder Essigester werden weitere Verfahren beschrieben, bei denen aus wässrigen Rohkaffee- oder Tee-Extraktlösungen das Koffein mittels geeigneter Adsorber abgetrennt wird:

Als Adsorber werden genannt:

- imprägnierte Aktiv-Kohle (EP 79 102 822.8)
- unpolare Polystyrolharze (DE 33 13 339)
- Zeolithe (EP 0 523 268)
- Bentonite (WO 97 07 686)
- Hydrophobe Silicate (EP 0 173 22 97)

Diese bekannten Adsorptionsverfahren besitzen jedoch keine große wirtschaftliche Bedeutung hinsichtlich der produzierten Menge an entkoffeiniertem Kaffee.

Ein großer Teil des entkoffeinierten Kaffees wird seit vielen Jahren mittels CO_2 -Hochdruckextraktion produziert. Bei diesem Verfahren nutzt man die Eigenschaften des CO_2 , sich in bestimmten thermodynamischen Zustandsbereichen lösungsmittelähnlich zu verhalten. CO_2 ist demnach in der Lage, dem Rohkaffee nahezu selektiv das Koffein zu entziehen. Bei einem bekannten Verfahren erfolgt die Entkoffeinierung ganzer Bohnen mit in Bezug auf Druck und Temperatur überkritischen CO_2 als Lösungsmittel, wobei der Extraktionsdruck $P_E > P_{\text{krit}} > 73$ bar und die Extraktionstemperatur $T_E > T_{\text{krit}} > 31^\circ\text{C}$ betragen. Praktisch angewandte Verfahren arbeiten bevorzugt bei Extraktionsdrücken $P_E = 140\text{--}280$ bar und Extraktionstemperaturen von $T_E = 60\text{--}90^\circ\text{C}$.

Bei einem zweiten bekannten Verfahren erfolgt die Entkoffeinierung ganzer Bohnen mit flüssigem CO_2 als Lösungsmittel, wobei der Extraktionsdruck

$$P_E > P_{\text{krit}} > 73 \text{ bar oder}$$

$$P_E < P_{\text{krit}} < 73 \text{ bar}$$

und die Extraktionstemperatur $T_E < T_{\text{krit}} \approx 31^\circ\text{C}$ betragen. In der Praxis wird dieses Verfahren bevorzugt bei Extraktionsdrücken von $P_E = 50\text{--}120$ bar, und Extraktionstemperaturen von $T_E = 25\text{--}28^\circ\text{C}$ betrieben.

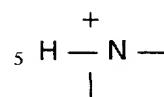
Die Abscheidung des im überkritischen oder flüssigen CO_2 gelösten Koffein erfolgt entweder durch Druckabsenkung auf Werte $P < P_{\text{krit}}$ und/oder Temperaturabsenkung auf Werte $T < T_{\text{krit}}$.

Alternativ wird bei bekannten Verfahren die Abtrennung des im überkritischen oder flüssigen CO_2 gelösten Koffeins mittels Gaswäsche des mit Koffein beladenen CO_2 bei isobaren und isothermen Bedingungen mit Wasser im Gegenstrom durchgeführt, wobei das Koffein in die Wasserphase übergeht.

Gemäß weiterer bekannter Verfahren lässt sich das im überkritischen oder flüssigen CO_2 gelöste Koffein auch mittels Ionenaustauscher bei isobarer und isothermer Verfahrensweise abtrennen (DE 33 03 679, DE 26 37 197, DE 26 34 535). Die Regenerierung des Ionenaustauschers, d. h. die Koffeindesorption, erfolgt durch Waschen des Ionenaustauschers mit wässriger NH_4OH -Lösung, Isolierung des Koffeins aus dieser Lösung durch Perkolation mit Methylchlorid sowie anschließender Überführung des Ionenaustauschers in die H^+ -Form durch Waschen mit wässriger HCL-Lösung.

Da nämlich bei diesen bekannten Ionenaustauschern sich die funktionellen $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen an der äußeren Oberfläche

befinden und durch Abspaltung des H^+ eine echte Ionenbindung mit der schwach basischen



Gruppe des Koffeins bilden, muss die Abspaltung des Koffeins, also die Regenerierung des Ionenaustauschers durch

10 Waschen mit verdünnter Ammoniaklösung und anschließender Rückführung des Ionenaustauschers mittels HCL-Lösung in die H^+ -Form erfolgen.

Bei Verwendung von Aktiv-Kohle als Adsorber für das im flüssigen oder überkritischen CO_2 gelöste Koffein sind

15 mehrere Verfahren beschrieben worden, um nach beendetem Entkoffeinierung das Koffein vom Adsorber zu desorbiieren, mit dem Ziel der Koffeingewinnung und der Wiederverwendung des Adsorbers. Die EP 0 126 609 beschreibt die Regenerierung der Aktiv-Kohle durch Waschen mit Ameisensäure.

20 In der EP 0 129 610 wird vorgeschlagen, die Regenerierung der Aktiv-Kohle mit Wasser bei 86 bar und 300°C durchzuführen. In der EP 0 580 892 wird die Regenerierung der Aktiv-Kohle durch Sublimation des Koffeins bei $460^\circ\text{C}/250^\circ\text{C}$ unter N_2 -Begasung dargestellt.

25 Alle genannten, bekannten Verfahren zur Regenerierung (Koffeindesorption) der Ionenaustauscher sowie der Aktiv-Kohle sind insoweit nachteilig, als Fremdstoffe, wie beispielsweise Ammoniaklösung, Methylchlorid, Salzsäurelösung, Ameisensäure und/oder hohe Temperaturen eingesetzt werden müssen, um eine ausreichende Regenerierung zu erzielen:

Bei Anwendung von Ameisensäure enthält die Aktiv-Kohle nach Regenerierung noch einen Restgehalt adsorbtiv gebundener Säure, welche durch aufwendige weitere Verfahrensschritte entfernt werden muss, um zu vermeiden, dass Ameisensäure beim Wiedereinsatz des Adsorbers in das Produkt gelangt.

30 Die Anwendung von hohen Temperaturen bewirkt eine thermische Zersetzung des in der Aktiv-Kohle befindlichen

40 Koffeins in nicht unerheblichen Mengen, wodurch hohe Verluste bezüglich der Koffeinbilanz in Kauf genommen werden müssen.

45 Als Weiteres kommt hinzu, dass bei den genannten Verfahren durch die thermische und mechanische Beanspruchung der Aktiv-Kohle diese ihre Adsorptionsfähigkeit verliert, bedingt durch Strukturveränderung, so dass die Wiedereinsetzbarkeit der Aktiv-Kohle begrenzt ist.

50 Für die Wirtschaftlichkeit wirkt sich ebenso der hohe Verbrauch an Stickstoff als Schutzgas während der Sublimation/Desorption negativ aus.

Weiterhin von Nachteil ist der hohe apparative und technische Aufwand für die Regenerierung des Ionenaustauschers und im besonderen der Aktiv-Kohle.

Aus diesen Gründen ist man bestrebt, anstelle der Aktiv-

55 Kohle einen Adsorber einzusetzen, der die eben genannten Nachteile vermeidet. Die eingangs erwähnten bekannten Adsorber, welche zur Absorption des Koffeins aus wässrigen Kaffee-Extraktlösungen Verwendung finden, bringen jedoch unter den bei der CO_2 -Hochdruckextraktion angewandten Verfahrensparametern (Druck, Temperatur) keine akzeptablen Ergebnisse. Entweder ist die Adsorptionsfähigkeit für das Koffein aus der überkritischen oder flüssigen CO_2 /Koffein-Phase zu gering, oder die Desorption des Koffeins ist nicht optimal, weswegen keine bzw. eingeschränkte

60 Wiederverwendung des Adsorbers möglich ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein verbessertes Verfahren zur Entkoffeinierung, sowie einen Adsorber zur Durchführung dieses Verfahrens aufzuzeigen.

Diese wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1 gelöst.

Diese wird ferner durch einen Adsorber gemäß Anspruch 10 gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren und der erfindungsgemäße Adsorber realisiert folgende Vorteile: hohe Temperatur- und Druckbeständigkeit sowie hohe mechanische Festigkeit gehen einher mit einer einfachen und wirtschaftlichen Regenerierung des Adsorbers (Kaffeindesorption) in einem Verfahrensschritt, ohne Verwendung von Fremdstoffen. Dabei erfolgt die Regenerierung des mit Koffein beladenen Adsorbers erfindungsgemäß durch Waschen mit destilliertem oder vollentsalztem Wasser. Die so erhaltene koffeinhaltige Wasserphase wird aufkonzentriert und das Koffein mittels Kristallisation abgetrennt.

Der erfindungsgemäße Verfahrenszyklus sieht also vor, dass zunächst das überkritische oder flüssige CO_2 , welches gelöstes Koffein enthält, bei isobaren und isothermen Verfahrensparametern kontinuierlich durch den Adsorber geleitet wird. Nach Sättigung des Adsorbers mit Koffein, d. h. wenn der Adsorber seine maximale Aufnahmekapazität an Koffein erreicht hat, folgt anschließend der Regenerierungsschritt, d. h. die Kaffeindesorption. Dazu wird nach der Druckentlastung des Adsorptionsbehälters vollentsalztes Wasser durch den Adsorber geleitet, welches das Koffein vollständig vom Adsorber herauslässt. Der so vom Koffein befreite Adsorber kann dann direkt ohne weitere Nachbehandlung wieder für die nächste Entkoffeinierung eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren und der erfindungsgemäße Adsorber ermöglichen einen kontinuierlichen Intervall-Betrieb, eine einfache und vollständige Regenerierung mit nahezu quantitativer Koffein-Gewinnung, verbunden mit hohen Standzeiten des Adsorbers von über 5000 Adsorptions-/Desorptionszyklen.

Als Adsorber wird bevorzugt ein Polymer auf Basis Styrol verwendet, mit einer Oberfläche von 800–1000 m^2/g , welcher durch den Einbau selektiv wirkender funktioneller Gruppen, beispielsweise $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen, an der inneren Oberfläche eine bestimmte Polarität erhält.

Da die funktionellen Gruppen ($\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$) des erfindungsgemäßen, modifizierten Adsorbers sich an der inneren Oberfläche der Kapillaren befinden, wird eine für das Koffein optimale Polarität erreicht. Die Adsorption des Koffeins beruht auf physikalischen Kräften, beispielsweise auf von der Waalschen Kräfte. Die Regenerierung des Adsorbers kann deshalb auf einfache Weise mit destilliertem Wasser durchgeführt werden.

Beispiel

In einer CO_2 -Hochdruckextraktionsanlage wurde Rohkaffee mit einem Wassergehalt von 35% in bekannter Art und Weise bei isobaren und isothermen Verfahrensparametern (275 bar/75°C) entkoffeiniert. Als Adsorber kam der erfindungsgemäße Adsorber auf Basis Styrol zur Anwendung. Mit 400 gr. des erfindungsgemäßen Adsorbers konnten 3050 gr. Rohkaffee (1,31% Koffein) entkoffeiniert werden. Der Rohkaffee nach Extraktion enthielt 0,033% Koffein.

Die Kapazität des Adsorbers beträgt demnach:

$$(3050/100) \times 1,31 = 39,95 \text{ gr. Koffein, } \approx \text{ ca. 10\%}$$

Nach Druckentlastung auf Normaldruck verbleibt der mit Koffein beladene Adsorber im Adsorptionsbehälter.

Durch Waschen mit insgesamt 2100 ml destilliertem Wasser bei 75°C erfolgt die vollständige Desorption des Koffeins. Die koffeinhaltige Wasserphase wurde einge-

dampft.

Als Rückstand nach Trocknung wurde gefunden:

48,5 gr. hellgraues Pulver (TS = 41,50)

5 Koffeingehalt: 95,18% entspricht 39,49 gr. Koffein

Der vom Koffein befreite Adsorber kann direkt wieder für die nächste Entkoffeinierung eingesetzt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entkoffeinierung von koffeinhaltigen Rohstoffen, beispielsweise Kaffee oder Tee, oder daraus hergestellten wässrigen Extraktlösungen, mit flüssigem oder überkritischem CO_2 , dadurch gekennzeichnet, dass das im flüssigen oder überkritischen CO_2 gelöste Koffein mittels Adsorption dem CO_2 entzogen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Adsorption des Koffeins an den Adsorber bei einer Temperatur und einem Druck erfolgt, die der Temperatur und dem Druck der vorausgegangenen Koffein-Extraktion entsprechen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Adsorber ein Polymer auf Basis Styrol verwendet wird, der durch den Einbau selektiv wirkender funktioneller Gruppen modifiziert ist, welche an der inneren Oberfläche des Adsorbers eine vorgegebene Polarität erzeugen.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die selektiv wirkenden, funktionellen $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen an der inneren Oberfläche des Adsorbers eingebaut sind.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Adsorber eine innere Oberfläche von 600 bis 1200 m^2/gr aufweist.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zur Regenerierung (Desorption des mit Koffein beladenen Adsorbers dieser mit destillierten oder vollentsalzten Wasser gewaschen wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das destillierte oder vollentsalzte Wasser, mit welchem der Adsorber gewaschen wird, zuvor auf über 50°C, vorzugsweise auf 60 bis 95°C, erwärmt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass das nach der Regenerierung in dem Waschwasser enthaltene Koffein durch Eindampfen und Kristallisation abgetrennt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die beim Eindampfen und Kristallisation erhaltenen Wasserdestillate wieder als Lösungsmittel zur Regenerierung des Adsorbers in den Verfahrenskreislauf zurückgeführt werden.

10. Adsorber zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Adsorber aus einem Polymer auf Basis Styrol besteht, welcher durch Einbau selektiv wirkender funktioneller Gruppen modifiziert ist und somit an der inneren Oberfläche des Adsorbers eine vorgegebene Polarität aufweist.

11. Adsorber zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch selektiv wirkende $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen, welche an der inneren Oberfläche des Adsorbers eine vorgegebene Polarität erzeugen.

12. Adsorber zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 10 oder 11, gekennzeichnet durch eine in-

DE 100 36 011 A 1

5

6

nere Oberfläche von 600–1200 m²/gr.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DERWENT-ACC-NO: 2001-245807

DERWENT-WEEK: 200126

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Recovery of caffeine from liquid or supercritical carbon dioxide from decaffeination of e.g. coffee, tea or aqueous extract involves adsorption, preferably on styrene polymer with selective groups on internal surface

INVENTOR: BRIMMER J; SIRTL W

PATENT-ASSIGNEE: BRIMMER ING ANLAGENBAU GMBH
JOACHIM[BRIMN]

PRIORITY-DATA: 1999DE-1037610 (August 9, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
DE 10036011 A1	February 22, 2001	DE

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL- DATE
DE 10036011A1	N/A	2000DE- 1036011	July 25, 2000

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC	DATE
CIPS	A23F3/36	20060101
CIPS	A23F3/38	20060101
CIPS	A23F5/20	20060101
CIPS	A23F5/22	20060101
CIPS	B01J20/26	20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 10036011 A1**BASIC-ABSTRACT:**

NOVELTY – In decaffeination of raw materials containing caffeine (I), e.g. coffee or tea, or aqueous extract solutions made from these with liquid or supercritical carbon dioxide (CO₂), (I) dissolved in liquid or supercritical CO₂ is removed from the CO₂ by adsorption.

DESCRIPTION – An INDEPENDENT CLAIM is also included for an adsorber for use in this process, which is based on a styrene polymer modified by introducing selective functional groups, so that its internal surface area has predetermined polarity.

USE – The process is used for recovering caffeine in decaffeination of e.g. coffee, tea or aqueous extract solutions (claimed).

ADVANTAGE – Existing methods of separating caffeine from CO₂ involve reducing the pressure and/or temperature, countercurrent washing with water under isobaric/isothermal conditions or

isobaric/isothermal adsorption on an ion exchanger with functional groups on the outer surface or on activated charcoal. Regeneration of these adsorbers requires foreign materials and/or high temperatures and costly equipment. The present process uses an adsorber with high temperature and pressure resistance and mechanical strength, which can be regenerated easily and economically in one stage, without using foreign materials.

EQUIVALENT-ABSTRACTS :

FOOD

Preferred Process: Adsorption of the caffeine (I) on the adsorber is carried out at the same temperature and pressure as extraction. Regeneration (desorption of (I)) is carried out by washing the adsorber with distilled or deionized water, preferably at over 50degreesC, especially at 60–95degreesC. (I) is then separated from the washing water by concentration by evaporation and crystallization and the water distilled is recycled as solvent for regeneration.

POLYMERS

Preferred Adsorber: The adsorber has selective R-SO₃H groups and an intrinsic surface area of 600–1200 m²/g.

Raw coffee containing 35% water was decaffeinated by CO₂ extraction under isobaric/isothermal conditions (275 bar/75degreesC. The specified adsorber based on styrene was used. 3050 g raw coffee (1.31% caffeine) could be decaffeinated with 400 g adsorber. The decaffeinated coffee

contained 0.033% caffeine (I). The capacity of the adsorber was 39.95 g (I), i.e. about 10%. After expansion to normal pressure, the adsorber charged with (I) was left in the adsorption vessel. (I) was desorbed completely by washing with a total of 2100 ml distilled water at 75degreesC. The aqueous phase was evaporated to dryness, giving 48.5 g light gray powder containing 95.18% (I), corresponding to 39.49 g (I). The adsorber could be re-used directly for the next decaffeination.

TITLE-TERMS: RECOVER CAFFEINE LIQUID
SUPERCRITICAL CARBON DECAFFEINATE
COFFEE TEA AQUEOUS EXTRACT ADSORB
PREFER STYRENE POLYMER SELECT GROUP
INTERNAL SURFACE

DERWENT-CLASS: D13 E13 J01

CPI-CODES: D03-D01B; E06-D09; J01-D01;

CHEMICAL-CODES: Chemical Indexing M3 *01*
Fragmentation Code D011 D015 D932
H1 H181 H2 H201 H212 J5 J522 L9
L910 M210 M211 M273 M283 M320
M412 M424 M511 M520 M530 M540
M720 M740 N104 N164 N513 Q030
Q220 Q431 Specific Compounds
R00152 R11671 Registry Numbers
8404

**UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-
NUMBERS:** ; 0152U ; 0152P

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 2001-074065